

특2001-0101200

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C23F 1/14

(11) 공개번호 특2001-0101200
(43) 공개일자 2001년11월14일

(21) 출원번호	10-2001-7007388		
(22) 출원일자	2001년06월14일		
변역문제출일자	2001년06월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/41145	(87) 국제공개번호	WO 2001/29284
(86) 국제출원출원일자	2000년10월12일	(87) 국제공개일자	2001년04월26일
(81) 지정국	국내특허 : 일본 대한민국 싱가포르 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		

(30) 우선권주장	09/418,610 1999년10월15일 미국(US)
(71) 출원인	아치 스페셜티 케미칼즈, 인코포레이티드 스티븐티.워쇼
	미합중국 06856-4500 커네티컷 노르워크 매리트 세븐 501
(72) 발명자	존다겐지
	대한민국대전시305-390유성구준민동세종아파트103-901
	엘더킨미첼
	미국로드아일랜드주02861퍼터켓스위트매브뉴80
(74) 대리인	이병호

심사청구 : 없음

(54) 금속에 대해 산화물을 선택적으로 에칭하기 위한 신규한 조성물

요약

본 발명은 금속에 대해 산화물을 선택적으로 에칭하는 조성물에 관한 것이다. 당해 조성물은 물, 하이드록실암모늄 염, 카복실산, 불소 함유 화합물 및, 임의로, 염기를 함유한다. 조성물의 pH는 약 2 내지 6이다.

색인어

금속 기판, 유전 상수가 낮은 중간층, 에칭, 하이드록실암모늄 염, 불소 함유 화합물

명세서

기술분야

본 발명은 마이크로전자 제품에 사용하기 위한 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 유전 상수(k)가 낮은 중간층을 갖는 금속 기판을 플라스마 에칭하고/거나 화학 기계적으로 연마(CMP)한 후 잔류하는 산화물을 선택적으로 에칭하기 위한 조성물에 관한 것이다.

배경기술

웨이퍼 위의 사진식판 패턴의 치수가 0.18 μ m 미만으로 계속 감소함에 따라 석판인쇄 장치 및 재료에 대해 더욱 많은 것이 요구되고 있다. 이러한 요구를 충족시키기 위해서, 반도체 산업은 칩 제조를 위해 구리 및 유전 상수(k)가 낮은 재료로 선회하고 있다. 구리는 저항을 40%나 감소시키는 것으로 공지되어 있다. 더구나, 유전 상수(k)가 낮은 재료를 사용하는 경우, 용량이 감소되는데, 이는 특히 고밀도 메모리 칩의 경우 집적 회로 성능을 향상시키는 데 중요하다. 더욱이, 금속 기판 및 중간 유전층 재료는 알루미늄계 합금 및 이산화규소로부터 구리 금속 및 유전 상수가 낮은 신규한 유전체로 바뀌고 있다.

유전 상수(k)가 낮은 재료는 두 가지 부류로 나눌 수 있다. 첫번째 부류는 수소 실세스퀴옥산(HSQ), 불소화 규소 유리(FSG) 또는 기타 비탄소 함유 규소계 재료와 같은 유전 상수(k)가 낮은 무기 재료이다. 두번째 부류는 비스벤조사이클로부텐(BCB)[시판원: 다우 케미칼(Dow Chemical)]과 폴리(아릴렌 에테르)[상품명: FLARE, 시판원: 엘리트 시그널(Allied Signal)] 및 상품명: SILK, 시판원: 다우 케미칼]과 같

은 유전 상수(k)가 낮은 유기 재료로 이루어진다.

구리와 유전 상수가 낮은 재료를 사용하기 위해서, 신규한 제조방법이 사용된다. 한 가지 방법은 다마스센(Damascene)법이며, 이는 몇가지 기본 단계를 따른다. 먼저, 절연체를 부착시킨다. 그 다음, 금속의 역상을 갖는 감광성내식막 패턴을 가진다. 이어서, 목적하는 금속 두께와 동일한 깊이로 산화물에 골을 에칭한다. 이어서, 라이너와 구리를 부착시킨다. 이어서, 화학 기계적으로 평면화하여 과량의 구리를 제거한다.

당해 제조방법에서 필수 단계는 웨이퍼 표면으로부터 잔류물을 제거하는 것이다. 실리콘 또는 알루미늄 웨이퍼 표면을 세정하기 위한 세정 조성물이 당해 기술 분야에 공지되어 있다. 그러나, 유전 상수(k)가 낮은 중간층을 함유하고 있는 금속 기판으로부터 산화를 잔류물을 선택적으로 에칭하는 데 효과적인 조성물은 쉽게 입수가 불가능하다. 구리 및 유전 상수(k)가 낮은 재료로의 산업상 이동으로 유전 상수(k)가 낮은 중간층을 손상시키지 않으면서 금속 기판, 즉 구리로부터 잔류물을 제거하기 위해 특별하게 제형된 조성물에 대한 필요성이 대두되었다.

발명의 개요

본 발명은 플라스마 에칭 및/또는 화학 기계적 연마 후에 잔류하는 산화를 잔류물을 유전 상수(k)가 낮은 중간층을 갖는 구리와 같은 금속 기판으로부터 선택적으로 에칭하기 위한 조성물에 관한 것이다. 당해 조성물은 물, 하이드록실암모늄 염, 카복실산, 불소 함유 화합물, 및 임의로 염기를 함유한다. 당해 조성물의 pH는 약 2 내지 6이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 유전 상수(k)가 낮은 중간층을 함유하는 금속 기판을 플라스마 에칭하고/거나 화학 기계적으로 연마한 후에 잔류하는 산화를 잔류물을 선택적으로 에칭하는 데 유용한 조성물에 관한 것이다. 금속 기판은, 예를 들면, 구리, 알루미늄, 탄탈 또는 텅스텐일 수 있다. 본 발명은 금속 기판과 당해 기판에 함유되어 있는 유전 상수(k)가 낮은 중간층을 손상시키지 않고 잔류물을 제거한다.

본 발명에서, 조성물은 물, 하이드록실암모늄 염, 카복실산 및 불소 함유 화합물로 이루어진다. 또한, 염기를 포함할 수도 있다.

본 발명은 에칭 후 잔류물을 제거하는 유기산 또는 무기산의 수용성 하이드록실암모늄 염을 포함한다. 하이드록실암모늄 설페이트(HAS)와 같은 하이드록실암모늄 염은 이의 산도 및 물리적/화학적 특성으로 인해 미산화구소/절취탄/알루미늄-구리 기판 위에 형성된 에칭 후 잔류물을 용해시키는 데 유효하다. 예를 들면, HAS는 아치 케미칼스, 인코포레이티드(Arch Chemicals, Inc.)가 시판하는 제품인 MICROSTRIP 5002의 주요 성분으로서, 알루미늄 라인 에칭 후에 잔류하는 에칭 후 잔류물을 제거하는 데 유용하다. 하이드록실암모늄 염은, 예를 들면, 하이드록실암모늄 설페이트, 하이드록실암모늄 니트레이트, 하이드록실암모늄 포스페이트, 하이드록실암모늄 클로라이드, 하이드록실암모늄 옥살레이트, 하이드록실암모늄 시트레이트, 하이드록실암모늄 락테이트 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직한 하이드록실암모늄 염은 하이드록실암모늄 설페이트이다.

본 발명의 조성물은 하이드록실암모늄 염을 약 0.01중량% 내지 5.0중량% 포함한다. 바람직하게는 약 0.05중량% 내지 1.0중량%, 가장 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 0.5중량%의 하이드록실암모늄 염을 포함한다.

카복실산이 본 발명의 조성물에 포함되어야 한다. 카복실산은 부식 억제제로서 작용한다. 카복실산, 특히 하이드록실 그룹을 함유하는 카복실산은 알루미늄, 구리 및 이들의 합금의 금속 부식을 효과적으로 억제할 수 있다. 카복실산은 이들 금속에 대해 킬레이팅 효과를 갖는다. 적합한 카복실산에는 모노카복실산과 폴리카복실산이 있다. 예를 들면, 카복실산은, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 발레르산, 이소발레르산, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 1,2,3-벤젠트리카복실산, 글리콜산, 락트산, 시트르산, 살리실산, 타르타르산, 글루콘산 및 이들의 혼합물일 수 있지만, 이들로 제한되는 것은 아니다. 바람직한 카복실산은 시트르산이다.

카복실산은 편의상 약 0.01중량% 내지 5.0중량%의 양으로 가한다. 바람직하게는 약 0.05중량% 내지 3.0중량%, 가장 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 1.0중량%의 카복실산을 가한다.

본 발명은 무기 또는 유기 화합물일 수 있는 수용성 불소 함유 화합물의 존재를 필요로 한다. 불소 함유 화합물은 금속에 대한 산화물의 선택적 에칭제로서 작용한다. 예를 들면, 불소 함유 화합물, 특히 불화수소(HF)와 같은 플루오라이드 염은 Si-O-Si 결합의 분해로 인해 규소에 대해 미산화규소를 선택적으로 공격하는 것으로 공지되어 있다. 또한, 몇몇 불소 함유 화합물은 Cu-O-Cu 결합을 분해할 수 있어서 Cu₂O가 구리에 대하여 선택적으로 에칭될 수 있는 것으로 공지되어 있다. 적합한 불소 함유 화합물의 예는 불화수소, 불화암모늄, 불화수소 피리딘 염, 불화수소 이미다졸 염, 테트라메틸암모늄 플루오라이드, 테트라메틸암모늄 플루오라이드, 불화수소 폴리비닐피리딘 염, 불화수소 폴리비닐이미다졸 염, 불화수소 폴리알릴아민 염 또는 이들의 혼합물이다. 불화수소가 바람직한 불소 함유 화합물이다.

조성물은 불소 함유 화합물을 약 0.001중량% 내지 3.0중량% 포함한다. 바람직하게는 조성물의 약 0.005중량% 내지 1.0중량%, 가장 바람직하게는 약 0.01중량% 내지 0.5중량%가 불소 함유 화합물이다.

임의로, 당해 조성물은 염기를 포함할 수 있다. 염기는 조성물의 pH를 약 2 내지 6으로 조정하는 데 사용된다. 바람직하게는, 조성물의 pH는 약 3.0 내지 4.5이다. 세정 조성물의 pH는 산성인 것이 중요하다. 이는 조성물이 미산화구소 뿐만 아니라 구리와 알루미늄과 같은 금속에 대하여 구리의 임의의 산화를 또는 이의 혼합물(Cu₂O)과 같은 금속 산화물을 선택적으로 에칭할 수 있도록 한다. 미산화구소는

알칼리성 pH 영역에서는 쉽게 용해되지만, pH가 중성 또는 산성인 영역에서는 쉽게 용해되지 않는다. 대조적으로, CuO_x 와 같은 금속 산화물은 산성과 알칼리성 pH 환경 둘 다에서 용해된다. 이와 같이, 본 발명의 조성물의 pH는 약 2 내지 6으로 설정되거나 조정된다. pH는 염기를 가하여 조정한다. 염기는, 예를 들면, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH), 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 또는 이들의 혼합물과 같은 테트라알킬암모늄 하이드록사이드일 수 있다. 테트라메틸암모늄 하이드록사이드가 본 발명에 사용되는 바람직한 염기이다.

본 발명은 또한 수 혼화성 유기 용매를 포함할 수 있다. 수 혼화성 유기 용매는 기타 성분, 특히 불소 함유 화합물과 함께 감광성내식막으로의 물의 침투를 향상시킨다. 이는 미산화구소의 에칭을 촉진시켜 감광성내식막을 유전 상수(k)가 낮은 층으로부터 제거한다. 사실상, 유전 상수(k)가 낮은 필름은 구리층 위에 직접 존재하거나 본 발명에 의해 에칭되지 않는 절화구소와 같은 다른 층을 통해 간접적으로 존재하여 유전 상수(k)가 낮은 필름은 제거되지 않는다. 수 혼화성 유기 용매는, 예를 들면, 에틸렌 글리콜(EG), 프로필렌 글리콜(PG), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸아세트아미드(DMA), 에틸 락티드(EL), 프로판렌 글리콜 모노에틸에테르 아세테이트(PGMEA) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

본 발명은 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 릴레이팅 화합물 또는 계면활성제와 같은 첨가제는 미립자 및/또는 금속 오염물을 웨이퍼 표면으로부터 제거하는 경우에 본 발명의 조성물의 유효성을 향상시킬 수 있다. 적합한 첨가제는, 예를 들면, 비이온성 계면활성제, 특히 CS-1로 공지되어 있는 릴레이팅 그룹이 부착된 폴리옥시에틸렌계 계면활성제[시판명: 바스프(BASF)]이다.

본 발명의 바람직한 양태에 있어서, 금속에 대해 산화물을 선택적으로 에칭하기 위한 조성물은 물, 약 0.1중량% 내지 0.5중량%의 하이드록실암모늄 설페이트, 약 0.1중량% 내지 1.0중량%의 시트르산 및 약 0.1중량% 내지 0.5중량%의 불화수소를 포함하고 pH는 약 3.0 내지 4.5이다. 또한, 당해 조성물의 시트르산 대 불화수소의 몰 비는 약 1:5이다.

본 발명은 또한 물(a), 하이드록실암모늄 염(b), 카복실산(c) 및 불소 함유 화합물(d)을 포함하는 조성물을 금속 기판에 적용하는 단계를 포함하여, 유전 상수(k)가 낮은 중간층을 갖는 구리, 알루미늄, 탄탈 또는 텅스텐과 같은 금속 기판 위의 잔류물을 제거하는 방법을 포함한다. 조성물은, 예를 들면, 조성물을 초음파 처리와 함께 또는 초음파 처리없이 조성물에 금속 기판을 침지시키거나 조성물을 금속 기판 위에 분무함으로써 적용할 수 있다. 조성물은 또한 염기 및/또는 수 혼화성 유기 용매를 포함할 수 있다. 또한, 조성물의 pH는 약 2 내지 6인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, pH는 약 3.0 내지 4.5이어야 한다.

본 발명을 설명하기 위해서, 다음 실시예를 제공한다. 본 발명을 기재된 실시예로 한정하는 것으로 이해해서는 안 된다.

실시예 1

본 발명의 세정제 용액을 다음과 같이 제조한다:

- (1) 탈이온수(DI H_2O) 70g을 비이커에 넣고,
- (2) 하이드록실암모늄 설페이트(HAS) 0.20g을 자기 교반기로 교반하면서 실온에서 탈이온수에 완전히 용해시키고,
- (3) 시트르산(CA) 0.10g을 위의 용액에 용해시키고,
- (4) 불화수소산(HF) 0.21g을 위의 용액에 교반하면서 가하고,
- (5) 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액을 위의 용액에 가하여 pH를 3.37로 조정하고,
- (6) 탈이온수를 가하여 용액의 총 중량이 100g으로 되도록 한다.

생성된 세정제 용액은 0.2중량%의 HAS, 0.1중량%의 CA 및 0.1중량%의 HF를 함유하고 pH는 3.37이다.

미국 캘리포니아주 산 호세에 소재하는 웨이퍼넷, 인코포레이티드(Wafernet, Inc.)가 시판하는 구리 웨이퍼와 산화구리 부착된 웨이퍼를 사용하여 에칭 시험을 수행한다. 웨이퍼 특성은 다음과 같다:

특성	Cu	CuO_x
저항률	< 0.025	< 0.025
두께(A)	500 내지 550	500 내지 550
기판	250 A TaN	250 A TaN(절화탄탈)
밀도(g/cm^3)	8.92	6.00

밀도는 랑에의 화학 핸드북(Lange's Handbook of Chemistry)을 근거로 한 견적이다.

웨이퍼를 사각형 조각(대략 $2 \times 2\text{cm}$)으로 절단한다. 그 다음, 제조된 웨이퍼의 표면을 아세톤 속에서 5분 동안 초음파 처리하여 세정한 후, 질소 가스를 취입시켜 건조시키고, 110°C 오븐 속에서 10분 동안 추가로 건조시킨다. 그 다음, 웨이퍼를 냉각시킨다. 세정된 웨이퍼의 총 중량을 9 눈금에 있어서 0점 아래로 50세시탈 눈금을 갖는 분석용 미량천칭을 사용하여 측정한다.

기재한 과정으로 세정된 절단 웨이퍼, Cu 및 CuO_x 둘 다 중 몇개의 조각을 다수의 작은 호들이 있는 플라스틱 침지 바스켓에 넣고 자기 교반기로 온화하게 교반하면서 실온에서 바스켓과 함께 위에서 제조한 용액에 침지시킨다. 모든 조각을 60분 동안 10분마다 세정 용액으로부터 꺼집어 내어 탈이온수로 물이 계

속 흐르게하여 5분 동안 세정한다. 이어서, 무수 질소 가스를 취입시키고 100℃ 오븐 속에서 10분 동안 넣어서 웨이퍼를 완전히 건조시킨다. 각각의 웨이퍼를 냉각시키는 처리 후 재칭량한다.

Cu와 CuOx 필름의 에칭 속도를 다음 수학적식을 사용하여 계산한다.

$$\text{에칭 속도} = (W_0 - W_1) / A \times D \times T$$

위의 수학적식 1에서,

W_0 와 W_1 는 처리하기 전과 후의 각각의 웨이퍼 중량(g)이고,

A는 표면적(cm^2)이고,

D는 Cu 또는 CuOx의 견적 밀도(g/cm^3)이고,

T는 세정제로 처리한 시간(분)이다.

수득된 에칭 속도의 단위는 cm/min 이며, 이는 10^8 을 곱하여 \AA/min 으로 변화시킬 수 있다.

추가로 실시예는 표 1에 제공하며, 여기서 에칭 속도 결과는 상이한 제형에 대한 것이다.

[표 1]

실시예	제형				실온에서의 에칭 속도(\AA/min)			pH
	HAS (중량%)	CA (중량%)	HF (중량%)	CA/HF	CuOx	Cu	CuOx/Cu	
1	0.2	0.1	0.1	1	24.3	0.1	243	3.37
2	0.2	0.5	0.5	1	17.3	0.1	173	3.24
3	0.2	0.5	0.1	5	9.6	0.1	96	3.30
4	0.4	0.1	0.5	0.2	24.5	16.9	1.4	3.37
5	0.4	0.5	0.5	1	30.6	5.8	5.3	3.29
6	0.4	1	0.5	2	26.0	1.9	13.7	3.26
7	0.4	0.1	0.1	1	33.2	25.4	1.3	3.41
8	0.4	0.5	0.1	5	24.8	11.1	2.2	3.37
9	0.4	1	0.1	10	14.9	5.7	2.6	3.31
10	0.2	0.1	0.5	0.2	19.7	2.7	7.3	3.27
11	0.2	1	0.1	10	20.1	4.0	5.0	3.23
12	0.2	1	0.5	2	11.5	5.3	2.2	3.17
13	0.2	0.1	0.05	2	17.6	1.71	10.2	3.41
14	0.2	0.1	0.03	3.3	9.7	0.85	11.4	3.36
15	0.2	0.5	0.25	2	17.4	2.85	6.1	3.37
16	0.2	0.5	0.15	3.3	11.8	1.3	9.1	3.10
17	0.2	0.7	0.7	1	16.1	1.8	8.9	3.15
18	0.2	0.7	0.23	3	9.5	1.1	8.6	2.32
19	0.2	0.7	0.14	5	15.8	1.5	10.5	2.67
20	0.2	1	1	1	25.4	1	25.4	3.21

표 1에 나타난 데이터로부터 다음 결론이 도출된다.

(1) Cu 에칭 속도는 HAS와 HF의 농도가 증가함에 따라 증가한다.

(2) 한편, CuOx 에칭 속도는 HF의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향이 있다.

(3) 에칭의 선택도 파라미터, 즉 Cu에 대한 CuOx의 에칭 속도비는 HAS, CA 및 HF의 농도와 같은 세정제 조성물 파라미터에 덜 의존적인 것 같다.

(4) 그러나, 선택도 파라미터에 있어서 매우 높은 값을 나타내는 몇가지 이례적인 데이터 포인트, 예를 들면, 실시예 1 내지 실시예 30이 있다. 특히, 실시예 1과 실시예 2는 HF에 대한 CA의 몰 비가 1인 것과 같이 몇가지 독특한 공식 특성을 갖는다. 따라서, 가장 우수한 제형은 0.5중량% 미만의 HF 저농도에서 CA/HF의 동일한 몰 비를 기본으로 한다고 할 수 있다. HF의 농도가 당해 포인트 이상 증가하는 경우, Cu 에칭 속도는 1\AA/min 미만인 허용되는 정도를 초과하여 증가하는 경향이 있다.

본 발명은 이미 바람직한 형태를 특별히 참고로 기재되었다. 당해 분야의 숙련인들에게는 다음 청구의 범위에 정의된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변화와 변형이 있을 수 있음을 자명할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

물(a), 하이드록실암모늄 염(b), 카복실산(c), 불소 함유 화합물(d) 및, 임의로, 염기(e)를 포함하는, 금속에 대해 산화물을 선택적으로 에칭하기 위한 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 수 혼화성 유기 용매를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, pH가 약 2 내지 6인 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, pH가 약 3.0 내지 4.5인 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 하이드록실암모늄 염이 조성물의 약 0.1중량% 내지 0.5중량%인 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 하이드록실암모늄 염이 하이드록실암모늄 설페이트, 하이드록실암모늄 니트레이트, 하이드록실암모늄 포스페이트, 하이드록실암모늄 클로라이드, 하이드록실암모늄 옥살레이트, 하이드록실암모늄 시트레이트, 하이드록실암모늄 락테이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 카복실산이 조성물의 약 0.1중량% 내지 1.0중량%인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 카복실산이 포름산, 아세트산, 프로피온산, 발레르산, 이소발레르산, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 1,2,3-벤젠트리카복실산, 글리콜산, 락트산, 시트르산, 살리실산, 타르타르산, 글루콘산 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 불소 함유 화합물이 조성물의 약 0.01중량% 내지 0.5중량%인 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 불소 함유 화합물이 불화수소, 불화암모늄, 불화수소 피리딘 염, 불화수소 이미다졸 염, 테트라메틸암모늄 플루오라이드, 테트라에틸암모늄 플루오라이드, 불화수소 폴리비닐피리딘 염, 불화수소 폴리비닐이미다졸 염, 불화수소 폴리알릴아민 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 염기가 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 조성물.

청구항 12

물(a), 하이드록실암모늄 설페이트(b) 약 0.1중량% 내지 0.5중량%, 시트르산(c) 약 0.1중량% 내지 1.0중량% 및 불화수소(d) 약 0.01중량% 내지 0.5중량%를 포함하는, 금속 기판에 대해 산화물을 선택적으로 에칭하기 위한 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, pH가 약 3.0 내지 4.5인 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 시트르산 대 불화수소의 몰 비가 약 1 대 5인 조성물.

청구항 15

물(a), 하이드록실암모늄 염(b), 카복실산(c) 및 불소 함유 화합물(d)을 포함하는 조성물을 금속 기판에 적용시키는 단계를 포함하며, 유전 상수(k)가 낮은 중간층을 갖는 금속 기판 위의 잔류물을 제거하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 조성물이 염기를 추가로 포함하는 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 조성물이 수 혼화성 유기 용매를 추가로 포함하는 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 조성물의 pH가 약 2 내지 6인 방법.

청구항 19

제15항에 있어서, 금속 기관이 구리 기관인 방법.

청구항 20

제15항에 있어서, 적용 단계가 기관을 조성물에 침지시키거나 조성물을 기관 위에 분무함으로써 수행되는 방법.